ÜBER

INDOLDERIVATE

AUS DEN

TOLYLHYDRAZINEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

JULIUS RASCHEN

AUS

LONDON.

WÜRZBURG

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1887.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium des Herrn Prof. Dr. *Emil Fischer* ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. *Fischer* für das Wohlwollen und die fördernde Anregung die er mir in so reichem Masse zu Theil werden liess, meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Den Herren Prof. *Thorpe* und *Japp*, meinen hochverehrten Lehrern, bin ich gleichfalls dauernd dankbar verbunden.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549819_0223

Im letzten Jahre machte Herr Prof. E. Fischer [1]) die interessante Entdeckung, dass aus den Condensationsproducten des Phenylhydrazins mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren durch Schmelzen mit Chlorzink die sonst so schwer zugänglichen Indole in guter Ausbeute erhalten werden können.

In Folge dieser Thatsache machte Herr Prof. E. Fischer mir den Vorschlag, die analogen Versuche mit o- und p-Tolylhydrazin auszuführen.

Die folgenden Aufzeichnungen ergeben, dass auch bei diesen Hydrazinkörpern die Reaktionen in derselben Weise wie beim Phenylhydrazin verlaufen. Ich kann deshalb auf die ausführliche Beschreibung der Reactionen verzichten und theile sofort die experimentellen Ergebnisse mit.

Darstellung von p-Tolylhydrazin.

Dieser Körper wurde nach der von E. Fischer gegegebenen Methode folgendermassen dargestellt [2]).

---

[1]) Ann. d. Chem. Bd. 236. 116.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. IX. 890.

300 gr p-Toluidin werden in 680 gr 37% Salzsäure ($2^1/_2$ Mol.) und etwa 1000 gr Wasser aufgelöst und mit 195 gr 99% Natriumnitrit (1 Mol.) diazotirt. Die klare Flüssigkeit wurde in eine Lösung von $2^1/_2$ Mol. schwefligsaurem Natron langsam unter stetem Umrühren eingetragen, wobei sie sich röthlich färbte. Beim Erwärmen wurde sie gelb, blieb aber klar. Das p-Tolylhydrazin fällt man mit concentrirter Salzsäure als Chlorhydrat, welches man colirt und in wenig heissem Wasser löst. Sobald das salzsaure p-Tolylhydrazin wieder anfängt sich auszuscheiden, versetzt man mit überschüssiger Natronlauge, wobei die freie Base sich krystallinisch abscheidet. Diese wurde zur weiteren Reinigung im Vacuum destillirt.

p-Tolylhydrazinbrenztraubensäure.

Salzsaures p-Tolylhydrazin wird in viel Wasser aufgelöst und hiezu etwas mehr als die berechnete Menge, ebenfalls mit viel Wasser verdünnter Brenztraubensäure hinzugefügt. Das Condensationsproduct scheidet sich sofort als hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Zur Reinigung wird aus Alcohol umkrystallisirt, woraus die p-Tolylhydrazinbrenztraubensäure in hellgelbgefärbten Nadeln erhalten wird. Der Körper schmilzt bei 158^0 bis 160^0 (uncorr.) unter lebhafter Gasentwickelung zu einer braunen Masse.

Die aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Verbindung wurde im Vacuum getrocknet und dann verbrannt. Sie lieferte Zahlen, welche zu der Formel $C_{10}H_{12}N_2O_2$ stimmten.

0,3198 gr Substanz gaben
0,7317 gr Kohlensäure und
0,1826 gr Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	62,50	62,39
H	6,25	6,34

Die p-Tolylhydrazinbrenztraubensäure ist in heissem Wasser schwer löslich, in kaltem fast unlöslich. Von Aether, Benzol und Ligroin wird dieselbe schwer aufgenommen, leicht dagegen von heissem Alcohol, Chloroform und Eisessig. Der Körper löst sich sowohl in Alkalien als auch in Mineralsäuren. Letztere lösen denselben in der Kälte mit rothgelber Farbe. Von concentrirter Salpetersäure wird er in der Wärme unter Gasentwickelung zerstört.

p-Tolylhydrazinbrenztraubensäureaethylester.

Zur Ueberführung der Säure in ihren Aethylester, löst man die p-Tolylhydrazinbrenztraubensäure in absolutem Alcohol, der 10% concentrirte Schwefelsäure enthält, und erhitzt etwa $2^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler. Fügt man nach dem Erkalten Wasser langsam und unter stetem Umrühren zu, so fällt der p-Tolylhydrazinbrenztraubensäureaethylester als hellgelbgefärbter, krystallinischer Körper heraus. Derselbe schmilzt bei 106°—107° (uncorr.) zu einer schwachgelbgefärbten Flüssigkeit.

Die Analyse des aus absolutem Alcohol umkrystallisirten Körpers ergab die Formel $C_{12}H_{16}N_2O_2$.

0,2679 gr Substanz gaben
0,6398 gr Kohlensäure und
0,1819 gr Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	65,45	65,13
H	7,27	7,50

Aus heissem verdünntem Alcohol oder Ligroin scheidet sich der p-Tolylhydrazinbrenztraubensäureaethylester in schönen hellgelben Nadeln aus. Er ist auch in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich, schwer dagegen in Wasser und unlöslich in Alkalien. Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen ihn mit gelber Farbe; concentrirte Salpetersäure zerstört ihn vollständig.

B_3Pr_2-Methylindolcarbonsäureaethylester.

Gleiche Gewichte von p-Tolylhydrazinbrenztraubensäureaethylester und Chlorzink werden in Portionen von circa 5 gr im Oelbade auf 220° erhitzt, bis nach etwa 4 Minuten eine heftige Reaction eintritt, wobei eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers destillirt. Man thut gut bei dieser Schmelze keine grösseren Mengen des Esters zu verwenden, da sonst die Reaction zu energisch und dadurch die Ausbeute beträchtlich beeinflusst würde. Die erkaltete dunkelbraungefärbte Schmelze wird zur Lösung des Chlorzinks mit verdünnter Salzsäure behandelt und dann die wässerige Lösung sammt der ungelöst gebliebenen Masse mit Aether extrahirt. Die aetherische Lösung wird zunächst mit verdünnter Natron

lauge ausgeschüttelt, um die in der Schmelze durch die verseifende Wirkung des Chlorzinks entstandenen freien Säuren zu entfernen.

Die alkalische Lösung ist dunkelbraun gefärbt; beim Ansäuern fällt eine unreine Methylindolcarbonsäure aus, welche trotz wiederholtem Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht rein erhalten werden konnte. Dass Methylindolcarbonsäure entstanden war, ergab sich durch das Verhalten beim Schmelzen der Säure; die Schmelze hatte starken Indolgeruch und zeigte ebenso intensiv die Fichtenspanreaction.

Nach der Behandlung mit Natronlauge wird die aetherische Lösung eingedampft und der ölige Rückstand im Vacuum destillirt, wobei der Methylindolcarbonsäure-aethylester sofort erstarrt.

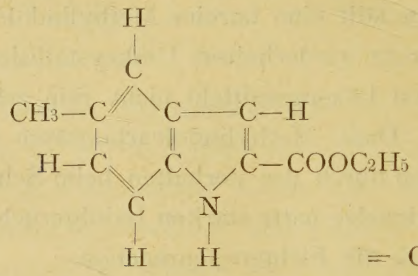
Zur Entfernung gleichzeitig entstandener, öliger Producte wird die Substanz fein zerrieben und mit kaltem Ligroin ausgelaugt. Durch Abpressen erhält man schliesslich den Ester als eine schwach gelbgefärbte, krystallinische Masse, welche indess durch Umkrystallisiren aus Alcohol und Aether nicht vollständig analysenrein erhalten werden konnte.

Die Analyse ergab:

0,3066 gr Substanz gaben
0,8030 gr Kohlensäure und
0,1843 gr Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	70,94	71,43
H	6,40	6,67

Immerhin dürfte sich aus den gefundenen Zahlen, um so mehr als die aus dem Methylindolcarbonsäure-aethylester gewonnene Methylindolcarbonsäure sich als analysenrein erwies, die folgende Formel ergeben:



$= C_{12}H_{13}NO_2$.

Der Ester schmilzt bei 158—160° (uncorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit.

In Wasser ist der Körper sehr schwer und in Alkalien unlöslich. Von den übrigen Lösungsmitteln wie Alcohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform und Eisessig wird er leicht aufgenommen. Aus Alcohol scheidet er sich in Blättchen, dagegen aus Benzol und Ligroin in Nadeln aus. Concentrirte Salzsäure löst ihn nicht, dagegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure schon in der Kälte mit gelber Farbe. Die Lösung in Schwefelsäure schwärzt sich beim Erwärmen.

B_3Pr_2-Methylindolcarbonsäure.

Man kocht den Methylindolcarbonsäuremethylester etwa 1 Stunde mit der drei- bis fünffachen der berechneten Menge 10% alcoholischer Kalilauge am Rückflusskühler, bis beim Hinzufügen von Wasser nur eine leichte Trübung entsteht. Nun verdünnt man etwa mit dem

gleichen Volumen Wasser, filtrirt und entfernt den Alcohol durch Abdampfen. Nach dem Abkühlen wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei die Methylindolcarbonsäure als etwas violett gefärbte Masse ausfällt. In verdünntem Ammoniak gelöst und einige Minuten mit Thierkohle gekocht, erhält man durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure in der Kälte die Methylindolcarbonsäure als farblosen Körper.

Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisirt und dann im Vacuum getrocknet:

0,2328 gr Substanz gaben
0,5870 gr Kohlensäure und
0,1137 gr Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden
C	68,56	68,76
H	5,14	5,42

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten

0,3775 gr Substanz
27,2 cc Stickstoff
bei 751 mm Druck und 20,5° C.

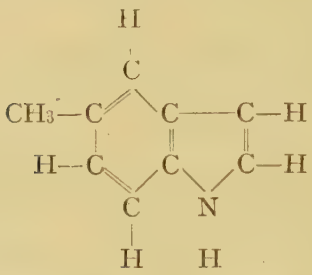
	Berechnet	Gefunden
N	8,0	8,1

Der Körper schmilzt bei 227—228° unter Gasentwickelung zu einer braunen Masse.

Die Methylindolcarbonsäure ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet sich daraus in feinen Nadeln ab, dagegen aus heissem Benzol und Ligroin in Blättchen. Von Alcohol, Aether, Chloroform und Eis-

essig wird die Säure leicht aufgenommen. Concentrirte Alkalien lösen die Säure nur schwer und in Salzsäure ist sie unlöslich. Jedoch von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe gelöst, wobei sie beim Erwärmen sich zersetzt, in concentrirter Salpetersäure löst sie sich mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in Gelb übergeht.

β_3-Methylindol.



$= C_9H_9N.$

Erhitzt man die Methylindolcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie Kohlensäure ab und liefert Methylindol.

Zur Darstellung desselben erhitzt man die geschmolzene Säure auf 235—240°, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfindet. Hiebei sublimirt ein grosser Theil der Säure heraus, welcher in die Schmelze zurückgestossen wird. Bei dieser Behandlung scheint sich aber sehr viel der Methylindolcarbonsäure vollständig zu zersetzen, da man das Methylindol nur in geringer Ausbeute erhält.

Sobald die Kohlensäureentwickelung aufgehört, wird das Gefäss aus dem Oelbade genommen und die braungefärbte Masse im Wasserdampfstrom destillirt. Das

Methylindol geht sofort über und setzt sich zum Theil im Kühler ab. Kühlt man das Destillat gut ab, so erhält man den Körper aus der wässerigen Lösung in langen farblosen Nadeln. Er schmilzt bei 58,5 (uncorr.) zu einer wasserhellen Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisirt und dann im Vacuum getrocknet:

0,1546 gr Substanz gaben
0,4669 gr Kohlensäure und
0,1015 gr Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	82,44	82,36
H	6,87	7,29

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten

0,1351 gr Substanz
13,2 cc Stickstoff
bei 748 mm Druck und 23^0 C.

	Berechnet	Gefunden
N	10,7	10,8

Das Methylindol löst sich in allen Lösungsmitteln wie Alcohol, Aether, Benzol, Ligroin, Eisessig und Chloroform sehr leicht, als Umkrystallisirungsmittel nimmt man desshalb Wasser, in welchem das Methylindol in der Kälte nur wenig löslich ist, dagegen wird es von heissem Wasser sehr leicht aufgenommen. Von den Mineralsäuren löst es Schwefelsäure schon in der Kälte, Salpetersäure zersetzt es. Das Methylindol gibt die Fichtenspanreaction in intensivem Maasse.

Methylindolpikrat.

Man löst das Methylindol und die berechnete Menge Pikrinsäure in Wasser auf, giesst zusammen und erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich das Pikrat in schönen rothen Nadeln aus, welche zur Analyse aus Wasser umkrystallisirt wurden.

0,0870 gr Substanz gaben
12,3 cc Stickstoff
bei 750 mm Druck und 24° C.

	Berechnet	Gefunden
N	15,5	15,6

Aus diesem Analysenresultat ergibt sich für die Zusammensetzung des Pikrats die Formel:

$$C_9H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Dasselbe schmilzt unter Gasentwickelung bei 151° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

Aceton-p-Tolylhydrazin.

$C_{10}H_{14}N_2$.

p-Tolylhydrazin wird in etwas mehr als der berechneten Menge Aceton gelöst und dann das überschüssige Aceton durch Destillation entfernt. Die zurückgebliebene Flüssigkeit giesst man in Wasser, wobei das Aceton-p-Tolylhydrazin zu einer hellgelben, krystallinischen Masse erstarrt. Das Rohproduct wurde aus Ligroin umkrystallisirt und lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,1867 gr Substanz gaben
0,5082 gr Kohlensäure und
0,1500 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	74,07	74,23
H	8,65	8,92

Dieser Körper, dessen Schmelzpunkt bei 50—52° (uncorr.) liegt, ist sehr unbeständig. Die hellgefärbten Krystalle färben sich rasch dunkel, und schmelzen binnen kurzer Zeit zu einer harzigen Masse zusammen. Aus verdünntem Alcohol und Ligroin scheidet sich das Aceton-p-Tolylhydrazin in Blättchen ab; noch leichter löslich ist der Körper in Benzol, Aether, Chloroform und Eisessig, sehr wenig dagegen in Wasser und Alkalien. Mineralsäuren lösen es in der Kälte mit rothgelber Farbe, zersetzen es jedoch beim Erhitzen.

β[Pr]-Dimethylindol.

Das Aceton-p-Tolylhydrazin verhält sich bei der Chlorzinkschmelze analog dem p-Tolylhydrazinbrenztraubensäureaethylester.

4—5 gr Aceton-p-Tolylhydrazin werden mit der fünffachen Menge Chlorzink zunächst $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann noch 5 Minuten im Oelbade auf 180° erhitzt. Das ganze Gemenge schmilzt zu einer dunkelbraunen Masse zusammen, welche stark den Indolgeruch und ebenso intensiv die Fichtenspanreaction zeigt.

Nun wird die Masse in einen grösseren Kolben gespült, Salzsäure zur Lösung des Chlorzinks hinzugefügt, und dann im Wasserdampfstrome destillirt, wobei das Dimethylindol in schönen grossen Blättchen erhalten wird.

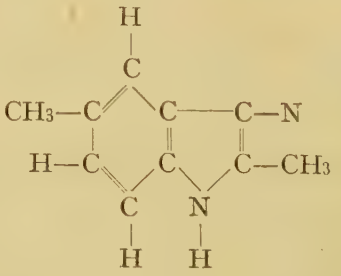
Der Körper schmilzt bei 114 — 115° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde aus Alcohol umkrystallisirt und dabei folgende Zahlen erhalten:

0,2003 gr Substanz lieferten
0,6079 gr Kohlensäure und
0,1416 gr Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N$	Gefunden
C	82,76	82,76
H	7,58	7,84

Die Ringschliessung tritt analog wie bei der Bildung des Methylindolcarbonsäureaethylesters ein, so dass folgende Structurformel die Stellung der Methylgruppen veranschaulicht.



$= C_{10}H_{11}N$

Das Dimethylindol ist in heissem Wasser und Alkalien nur wenig löslich, scheidet sich aber aus ersterem in Blättchen aus. In derselben Krystallform erhält man

es auch aus Alcohol, jedoch aus heissem Ligroin in Nadeln. Von anderen Lösungsmitteln wie Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig wird es sehr leicht aufgenommen.

Concentrirte Salzsäure löst das Product farblos, concentrirte Schwefelsäure mit gelber, beim Erwärmen dunkelbrauner Farbe auf, und endlich warme Salpetersäure löst es unter Gasentwickelung.

Dimethylindolpikrat.

Dimethylindol wird in Benzol gelöst und dazu die Lösung der berechneten Menge Pikrinsäure in Benzol gefügt. Man erhitzt nun, worauf beim Abkühlen das Pikrat in Form von dunkelrothen Nadeln erhalten wird, welches zur Analyse mehrmals aus Benzol umkrystallisirt wird. Die im Vacuum getrocknete Substanz lieferte bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen:

0,1760 gr Substanz gaben
23,86 cc Stickstoff
bei 752 mm Druck und 24,5° C.

	Berechnet	Gefunden
N	14,9	14,9

Es kommt ihm also folgende Formel zu:

$$C_6H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Das Pikrat schmilzt bei 155° (uncorr.) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

In heissem Wasser und Aether ist es wenig löslich. Die Lösung in heissem Alcohol und Benzol scheidet das Product in Nadeln fast vollständig wieder aus. Weniger leicht wird es von heissem Ligroin aufgenommen, sehr leicht dagegen von heissem Chloroform und Eisessig.

Sowohl von Alkalien als auch von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird es unter Entfärbung zersetzt. Concentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte mit gelber Farbe, beim Erwärmen tritt Zersetzung ein.

p-Tolylglucosazon.

1 Theil Traubenzucker, 2 Theile salzsaures p-Tolylhydrazin, 3 Theile essigsaures Natron und 20 Theile Wasser werden etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr 15 Minuten beginnt die Ausscheidung von feinen gelben Nadeln, zuletzt erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei.

Man filtrirt rasch, da beim Stehen die Krystalle sich bald dunkel färben und krystallisirt zur Analyse aus Alkohol um.

0,2384 gr Substanz gaben
0,5409 gr Kohlensäure und
0,1510 gr Wasser.

	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_4O_4$	Gefunden
C	62,17	61,88
H	6,74	7,03

Wie bei der Bildung des Phenylglucosazons [1]) verschwinden auch hier 2 Wasserstoff-Atome, ohne dass über ihren Verbleib etwas Näheres gesagt werden könnte. Die Bildung des Reactionsproductes verläuft aber im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 2\,C_7H_{10}N_2 = C_{20}H_{26}N_4O_4 + 2\,H_2O + H_2$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 579.

Die Substanz schmilzt bei 193 — 194,5° (uncorr.) unter Gasentwickelung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

In Wasser und Alkalien ist es unlöslich; sehr schwer löslich in Aether, Ligroin und Chloroform, ziemlich leicht dagegen in Alcohol und Eisessig. Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen es mit rother Farbe, concentrirte Salpetersäure unter lebhafter Gasentwickelung.

o-Tolylhydrazinbrenztraubensäure

$C_{10}H_{12}N_2O_2$.

Fügt man zur salzsauren Lösung des o-Tolylhydrazins mit Wasser verdünnte Brenztraubensäure, so verbinden sich beide sofort unter Abscheidung eines hellgefärbten, krystallinischen Niederschlags von o-Tolylhydrazinbrenztraubensäure.

Diese Säure wird aus Alcohol in schönen hellgelben Nadeln erhalten, welche bei 158—159° (uncorr.) unter Gasentwickelung zu einer braungefärbten Flüssigkeit schmelzen.

Die Analyse des aus absolutem Alcohol umkrystallisirten Körpers lieferte folgende Zahlen:

0,3370 gr Substanz gaben
0,7701 gr Kohlensäure und
0,1951 gr Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	62,50	62,32
H	6,25	6,43

Die o-Tolylhydrazinbrenztraubensäure löst sich in Wasser, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform nur schwer, dagegen sehr leicht in heissem Alcohol und Eisessig. Alkalien und concentrirte Mineralsäuren lösen sie ziemlich leicht; beim Erhitzen mit letzteren tritt Zersetzung ein.

o-Tolylhydrazinbrenztraubensäure-aethylester

$C_{12}H_{16}N_2O_2$.

Kocht man die Lösung der Säure in 10% alcoholischer Schwefelsäure 2½ Stunden am Rückflusskühler, so tritt vollständige Esterifizirung ein. Durch sehr vorsichtiges Fällen der erkalteten Lösung mit Wasser erhält man den Ester als hellgelben, krystallinischen Niederschlag. Aus Alcohol umkrystallisirt scheidet er sich in feinen Nadeln ab, welche bei 61—62,5° (uncorr.) zu einer hellgelbgefärbten Flüssigkeit schmelzen.

Die aus absolutem Alcohol umkrystallisirte und im Vacuum getrocknete Substanz wurde verbrannt und lieferte auf die Formel $C_{12}H_{16}N_2O_2$ stimmende Zahlen:

0,2335 gr Substanz gaben
0,5608 gr Kohlensäure und
0,1579 gr Wasser.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C	65,45	65,50
H	7,27	7,51

In Alcohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform und Eisessig ist der Ester leicht löslich, unlöslich aber

in Wasser und Alkalien. Die Lösung in Mineralsäuren zersetzt sich beim Erwärmen.

Indolderivate aus o-Tolylhydrazinbrenztraubensäureaethylester.

Schmilzt man den Ester mit der gleichen Menge Chlorzink bei 210° im Oelbade zusammen, so tritt nach einigen Minuten eine energische Reaction ein, wesshalb man gut thut nicht mehr als 4 gr des Esters auf einmal zu verarbeiten.

Nimmt man die Schmelze jetzt aus dem Oelbade, so vollendet sich die Reaction ohne weitere Wärmezufuhr.

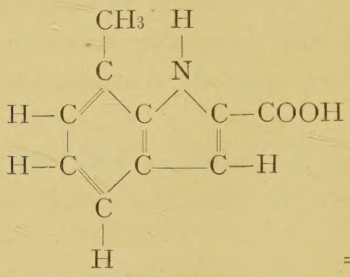
Die dunkelbraungefärbte Schmelze behandelt man zur Entfernung des Chlorzinks mit verdünnter Salzsäure und extrahirt sodann das Ungelöste mit Aether. Der aetherischen Lösung werden Methylindolcarbonsäure und o-Tolylhydrazinbrenztraubensäure durch Schütteln mit Natronlauge entzogen, und können daraus mit Säuren wiedergefällt werden. Eine vollständige Reinigung der so erhaltenen Methylindolcarbonsäure gelang jedoch nicht.

Die aetherische Lösung hinterlässt beim Eindampfen ein Gemenge von Methylindolcarbonsäureaethylester und o-Tolylhydrazinbrenztraubensäureaethylester, die jedoch durch fractionirte Destillation und Umkrystallisirung aus Alcohol nicht vollständig getrennt werden konnten.

Der so erhaltene Ester schmilzt bei 127—128° (uncorr.) zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Von Wasser und Chloroform wird er nur sehr schwer aufgenommen; leicht dagegen von heissem Alcohol, Benzol und Eisessig,

aus welchen er in sehr schönen Nadeln erhalten wird. Unlöslich ist er in Alkalien und Salzsäure. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen ihn, beim Erhitzen tritt jedoch Zersetzung ein.

B_1Pr_2-Methylindolcarbonsäure.



$= C_{10}H_9NO_2$

Methylindolcarbonsäureaethylester wird durch einstündiges Kochen mit der vier- bis fünffachen Menge 10% alcoholischer Kalilauge verseift. Verdampft man nun den Alcohol, so scheidet sich aus der wässerigen Lösung durch verdünnte Säuren die Methylindolcarbonsäure als farbloser, krystallinischer Körper aus, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht analysenrein erhalten wird. Die Säure wurde im Vacuum getrocknet und verbrannt.

0,1926 gr Substanz gaben
0,4834 gr Kohlensäure und
0,0935 gr Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden
C	68,56	68,45
H	5,14	5,39

Bei der Stickstoffbestimmung wurden gefunden 8,3% Stickstoff, während sich 8,0% berechnen.

Die Methylindolcarbonsäure krystallisirt in schönen grossen Nadeln, welche bei 170,5—171,5° (uncorr.) unter Gasentwickelung schmelzen.

In heissem Wasser, kaltem Chloroform, Alcohol, Aether oder Eisessig, sowie in warmem Benzol ist sie leicht löslich, schwer dagegen in heissem Ligroin. Alkalien nehmen die Säure nur schwer auf und in Salzsäure ist sie unlöslich. Salpetersäure löst sie mit grüner Farbe in der Kälte, zersetzt sie aber ebenso wie Schwefelsäure beim Erwärmen.

Die Methylindolcarbonsäure spaltet beim Schmelzen Kohlensäure ab und liefert durch Destilliren im Wasserdampfstrome ein Destillat, welches die Fichtenspanreaction sehr stark zeigt. Obgleich ich eine genügende Menge zur Analyse nicht erhalten konnte, darf aber als richtig angenommen werden, dass auch hiebei analog der Bildung des Methylindols aus p-Tolylhydrazinbrenztraubensäureaethylester ein Methylindol entsteht.

Aceton-o-Tolylhydrazin.

Dieser Körper entsteht auf dieselbe Weise wie das p-Product und sieht ihm sehr ähnlich, zersetzt sich aber in kürzester Zeit.

o-Tolylglucosazon.

1 Theil Traubenzucker, 2 Theile salzsaures o-Tolylhydrazin, 3 Theile essigsaures Natron und 20 Theile

Wasser werden etwa 1 1/2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr 1/4 Stunde beginnt die Ausscheidung eines hellgefärbten, krystallinischen Körpers, welcher zuletzt die ganze Flüssigkeit erfüllt.

Das o-Tolylglucosazon wurde zur Analyse aus Alcohol umkrystallisirt, woraus es in feinen hellgelben Nadeln erhalten wurde.

Das Verbrennungsresultat der im Vacuum getrockneten Substanz war folgendes:

0,2090 gr Substanz gaben
0,4757 gr Kohlensäure und
0,1317 gr Wasser.

	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_4O_4$	Gefunden
C	62,17	62,08
H	6,74	7,00

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 201° (uncorr.) zu einer dunkelbraungefärbten Flüssigkeit.

In Wasser ist das o-Tolylglucosazon unlöslich, ebenfalls nur sehr schwer in heissem Benzol, Ligroin und Chloroform, dagegen wird es von heissem Alcohol und Eisessig ziemlich leicht aufgenommen.

Von Mineralsäuren wird es in der Wärme zersetzt.